





KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Dans un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique, tout l'air est porté à une haute pression au moins 5 à 10 bars au-dessus de la moyenne pression, une partie (11) de l'air, comprenant entre 10 % et 50 % du débit d'air sous haute pression, est surpressée dans un surpresseur froid (23), puis est renvoyée dans l'échangeur, et au moins une partie (37) se liquéfie au bout froid, puis est envoyée dans au moins une colonne (100) du système de colonnes, une autre fraction de l'air (13) à au moins la haute pression est au moins en partie détendue dans une turbine Claude (17) puis envoyée (35) dans la colonne moyenne pression (100), au moins un débit liquide (25) est soutiré d'une des colonnes (200) du système de colonnes, pressurisé (500), et se vaporise dans la ligne d'échange (9) et le surpresseur froid (23) est couplé à un dispositif d'entraînement parmi : i) une turbine de détente (119, 119A); ii) un moteur électrique (61); iii) une combinaison d'une turbine de détente et d'un moteur électrique.

## **Procédé et installation de production de gaz de l'air sous pression par distillation cryogénique d'air**

La présente invention est relative à un procédé et à une installation de  
5 production de gaz de l'air sous pression par distillation cryogénique d'air.

Certains procédés (type 1), tels que ceux décrits dans EP-A- 0 504 029, produisent de l'oxygène sous haute pression ( $> 15$  bars) en utilisant un seul compresseur pour comprimer l'air à une pression bien supérieure à la pression de la colonne moyenne pression.

10 Ces procédés sont adaptés à un contexte dans lequel l'investissement prime, car ils souffrent d'une consommation d'énergie très importante lorsque aucune production de liquide n'est requise.

D'autres procédés (type 2) utilisant une haute pression d'air unique pour produire de l'oxygène gazeux sous pression sont divulgués dans US-A- 5 475 980 et  
15 présentent une meilleure énergie spécifique pour la production d'oxygène gazeux sous haute pression et sans production de liquide (ou avec une faible production de liquide. Ils utilisent la compression cryogénique d'air sous pression au moyen d'une soufflante liée mécaniquement à une turbine de détente.

Néanmoins cet avantage énergétique est contrebalancé par un  
20 investissement nettement supérieur à ceux du type 1, car c'est un procédé coûteux en volume d'échangeur. En effet, généralement une forte fraction du débit d'air principal (60 % à 80 %) est soumise à compression cryogénique adiabatique avant d'être réintroduite dans la ligne d'échange principale.

Finalement, ces types de procédé paraissent avoir un intérêt économique, et  
25 le choix s'effectuera en fonction de la valorisation de l'énergie, disponible à faible ou fort coût.

Dans ce document, le terme « condensation » comprend la pseudo-condensation et le terme « vaporisation » comprend la pseudo-vaporisation.

Des températures sont considérées comme étant proches si elles diffèrent au  
30 plus  $10^{\circ}\text{C}$ , de préférence d'au plus  $5^{\circ}\text{C}$ .

La ligne d'échange est l'échangeur principal où se réchauffent les gaz produits par le système de colonnes et où se refroidit l'air destiné à la distillation.

Un but de l'invention est de proposer une alternative pour réaliser des schémas de procédé permettant d'améliorer les performances énergétiques par

rapport aux procédés du type 1 tout en gardant un besoin en volume d'échange inférieur à celui des schémas du type 2 à compression froide tels que décrits ci-dessus.

Selon l'invention, seule une fraction de l'air (la fraction se liquéfiant au bout  
5 froid) subit une compression cryogénique, ce qui minimise l'augmentation du volume de l'échangeur. Cela permet cependant de réduire très sensiblement la pression d'air principale, puisque l'air en sortie du booster cryogénique reste à une pression suffisante pour permettre la vaporisation d'oxygène.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'air par  
10 distillation cryogénique dans un système de colonnes comprenant une double colonne ou une triple colonne, la colonne opérant à la pression la plus élevée opérant à une pression dite moyenne pression dans lequel :

- a) tout l'air est porté à une haute pression au moins 5 à 10 bars au-dessus de la moyenne pression.
- 15 b) une partie de l'air, comprenant entre 10 % et 50 % du débit d'air sous haute pression, est soutirée d'une ligne d'échange , à une température proche de la température de (pseudo) vaporisation du liquide, surpressée à partir d'au moins la haute pression au moyen d'un surpresseur froid, puis est renvoyée dans la ligne d'échange, et au moins une partie se liquéfie au  
20 bout froid, puis est envoyée dans au moins une colonne du système de colonnes après détente.
- c) une autre fraction de l'air à au moins la haute pression, constituant éventuellement le reste de l'air à haute pression, est détendue dans une turbine Claude puis envoyée dans la colonne moyenne pression.
- 25 d) au moins un débit liquide est soutiré d'une des colonnes du système de colonnes, pressurisé, et se vaporise dans la ligne d'échange.
- e) le surpresseur froid est couplé à un dispositif d'entraînement parmi :
  - i) une turbine de détente
  - ii) un moteur électrique
  - 30 iii) une combinaison d'une turbine de détente et d'un moteur électrique.

Selon d'autres aspects facultatifs :

- au moins une partie de l'air à haute pression est surpressée avant d'entrer dans la ligne d'échange principale dans un surpresseur chaud et ensuite se refroidit dans la ligne d'échange.

- tout l'air à distiller est surpressé à une pression supérieure à la haute pression dans le surpresseur chaud.

- une partie de l'air provenant du surpresseur chaud est envoyée à la turbine Claude à la pression de sortie du surpresseur chaud.

5       - une partie de l'air provenant du surpresseur chaud se refroidit dans la ligne d'échange, est détendue, liquéfiée et envoyée à au moins une colonne du système de colonnes.

- tout l'air provenant du surpresseur chaud est envoyé uniquement à la turbine Claude ou à la turbine Claude et au surpresseur froid.

10       - le surpresseur chaud est couplé à la turbine Claude.

- tout l'air gazeux destiné à la distillation provient de la turbine et éventuellement d'une autre turbine de détente de l'air.

- tout l'air surpressé dans le surpresseur froid se refroidit dans la ligne d'échange, est détendu, liquéfié et envoyé à au moins une colonne du système de colonnes.

15       - un débit gazeux enrichi en azote provenant d'une colonne du système de colonnes se réchauffe partiellement dans la ligne d'échange, est détendu dans la turbine de détente constituant le (ou faisant partie du) dispositif d'entraînement et se réchauffe dans la ligne d'échange.

20       - un débit d'air se détend dans la turbine de détente constituant le (ou faisant partie du) dispositif d'entraînement et l'air détendu est envoyé à une colonne du système de colonnes, en particulier à la colonne basse pression.

- le liquide issu des colonnes qui se vaporise est enrichi en oxygène par rapport à de l'air.

25       - la température d'aspiration du surpresseur froid est proche de, de préférence sensiblement égale à, celle de vaporisation du liquide soutiré des colonnes et introduit pressurisé dans la ligne d'échange.

- la température d'aspiration de la turbine Claude est inférieure à la température d'aspiration du surpresseur froid.

30       - la température d'aspiration de la turbine constituant le ou faisant partie du dispositif d'entraînement est supérieure à la température d'aspiration du surpresseur froid.

- tout l'air porté à une haute pression au moins 5 à 10 bars au-dessus de la moyenne pression est épuré à cette haute pression.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu une installation de séparation d'air par distillation cryogénique comprenant :

- a) une ligne d'échange de chaleur
- b) une double ou triple colonne de séparation d'air dont la colonne opérant à la pression la plus élevée opère à une moyenne pression
- c) une turbine Claude
- d) un surpresseur chaud couplé à la turbine Claude
- e) un surpresseur froid
- f) un dispositif d'entraînement du surpresseur froid constitué par une turbine, un moteur électrique ou une combinaison des deux,
- g) des moyens pour envoyer tout l'air comprimé destiné à la distillation au surpresseur chaud, des moyens pour envoyer l'air surpressé à la ligne d'échange de chaleur
- h) des moyens pour soutirer une première partie de l'air surpressé à un niveau intermédiaire de la ligne d'échange, de préférence constituant entre 10 et 50 % de l'air comprimé, et pour l'envoyer au surpresseur froid, des moyens pour renvoyer l'air provenant du surpresseur froid à la ligne d'échange et des moyens pour sortir l'air provenant du surpresseur froid du bout froid de la ligne d'échange, pour le détendre et pour l'envoyer
- i) des moyens pour une deuxième partie de l'air surpressé à un niveau intermédiaire de la ligne d'échange et pour l'envoyer à la turbine Claude et
- j) des moyens pour envoyer un liquide à vaporiser depuis la double ou triple colonne dans la ligne d'échange.

La turbine constituant le dispositif d'entraînement ou formant partie de celui-ci peut être une turbine de détente d'air, en particulier une turbine d'insufflation, ou une turbine de détente d'azote.

L'invention sera décrit en plus de détail par rapport aux figures dont les Figures 1 à 4 représentent chacune un appareil de séparation d'air selon l'invention. Dans la Figure 1, l'air est comprimé à une pression d'environ 15 bars dans un compresseur (non-illustré) et est ensuite épuré pour enlever les impuretés (non-illustré). L'air épuré est surpressé à une pression d'environ 18 bars dans un surpresseur 5. L'air surpressé se refroidit par échange de chaleur avec un réfrigérant tel que de l'eau et est envoyé au bout chaud de la ligne d'échange 9. Tout l'air se refroidit jusqu'à une température intermédiaire de la ligne d'échange et ensuite l'air

est divisé en deux. Une première partie de l'air 11 comprenant entre 10 % et 50 % du débit d'air sous haute pression est envoyée à un surpresseur 23 aspirant à une température cryogénique. L'air surpressé est ensuite envoyé à la ligne d'échange, sans être refroidi à la sortie du surpresseur, à une pression de 31 bars environ, poursuit son refroidissement et se liquéfie en particulier par échange de chaleur avec un débit d'oxygène liquide pompé 25 qui se pseudo vaporise. Le reste de l'air 13 comprenant entre 50 et 90 % de l'air à haute pression se refroidit à une température plus basse que la température d'aspiration du surpresseur 23 et est détendu dans une turbine Claude 17 et envoyé à la colonne moyenne pression, ainsi constituant le seul débit d'air gazeux envoyé à la double colonne.

Un débit de gaz enrichi en azote 31 provenant de la colonne moyenne pression 100 se réchauffe dans la ligne d'échange, en sort à une température plus élevée que la température d'entrée de la turbine Claude 17 et est envoyé à une turbine de détente 119. L'azote détendu sensiblement à la basse pression et sensiblement à la température du bout froid de la ligne d'échange est réintroduit dans la ligne d'échange où il se réchauffe ou rejoint un gaz enrichi en azote 33 soutiré de la colonne basse pression et le débit d'azote formé 29 se réchauffe en traversant complètement la ligne d'échange.

La turbine d'azote 119 est couplée au surpresseur froid 23 alors que la turbine Claude 17 est couplée au surpresseur chaud 5.

La turbine de détente 119 n'est pas un élément essentiel de l'invention et l'entraînement du surpresseur froid 23 peut être remplacé par un moteur électrique. De même, la turbine de détente 119 peut être remplacée par une turbine de détente d'air.

Le système de colonnes de la Figure 1 et de toutes les figures est un appareil de séparation d'air classique constitué par une colonne moyenne pression 100 thermiquement reliée avec une colonne basse pression 200 au moyen d'un rebouilleur de cuve de la colonne basse pression chauffé par un débit d'azote moyenne pression. D'autres types de rebouillage peuvent évidemment être envisagés.

La colonne moyenne pression 100 opère à une pression de 5,5 bars mais peut opérer à une pression plus élevée.

L'air gazeux 35 provenant de la turbine 17 est envoyé en cuve de la colonne moyenne pression 100.

L'air liquéfié 37 est détendu dans la vanne 39, divisé en deux, une partie étant envoyée à la colonne moyenne pression 100 et le reste à la colonne basse pression 200.

5 Du liquide riche 51, du liquide pauvre inférieur 53 et du liquide pauvre supérieur 55 sont envoyés depuis la colonne moyenne pression 100 vers la colonne basse pression 200 après des étapes de détente dans les vannes et de sous-refroidissement.

Des liquides enrichis en oxygène 57 et enrichis en azote 59 sont éventuellement soutirés comme produits finaux de la double colonne.

10 Du liquide enrichi en oxygène est pressurisé par la pompe 500 et envoyé comme liquide pressurisé 25 vers la ligne d'échange 9. Alternativement ou additionnellement, d'autres liquides, pressurisés ou non, tel que d'autres débits d'oxygène liquide à une pression différente, de l'azote liquide et de l'argon liquide, peuvent se vaporiser dans la ligne d'échange 9.

15 De l'azote résiduaire 27 est soutiré en tête de la colonne basse pression et se réchauffe dans la ligne d'échange 9, après avoir servi à sous-refroidir les liquides de reflux 51, 53, 55.

La colonne peut éventuellement produire de l'argon en traitant un débit soutiré en colonne basse pression 200.

20 En variante, comme l'on voit en pointillés, une partie 41 de l'air haute pression non-surpressé dans le surpresseur 23 peut se liquéfier dans la ligne d'échange par échange de chaleur avec l'oxygène qui se vaporise, est détendu dans une vanne 43 jusqu'à la moyenne pression et se mélange avec l'air liquéfié 37. Il sera compris que si l'air est à pression supercritique en sortie du surpresseur 5, la liquéfaction n'aura  
25 lieu qu'après détente dans les vannes 39, 43.

La Figure 2 diffère de la Figure 1 en ce qu'il n'y a aucun soutirage d'azote moyenne pression gazeuse en tête de la colonne moyenne pression 100. La turbine d'azote moyenne pression 119 est remplacée par une turbine d'insufflation 119A. Une partie 61 de l'air provenant de la turbine Claude 17 est envoyée à la turbine  
30 d'insufflation et l'air détendu dans la turbine 119A est envoyé à la colonne basse pression 200.

Le surpresseur chaud 5 est toujours couplé à la turbine Claude mais le surpresseur froid 23 est couplé à la turbine d'insufflation.



Les vannes de détente de l'air liquide sont également différentes dans la Figure 2 du fait que les débits liquides ne sont détendus qu'après la division pour former les débits destinés aux colonnes moyenne pression et basse pression.

Comme pour la Figure 1, il est possible de refroidir une partie de l'air haute pression par échange de chaleur avec l'oxygène, de sorte que deux débits d'air se liquéfient dans la ligne d'échange, permettant d'optimiser le bilan de chaleur.

Ce genre de procédé est plus adapté à la production d'oxygène à basse pureté.

La Figure 3 ressemble aux Figures 1 et 2 mais ne comprend aucune turbine à part la turbine Claude. Le surpresseur froid 23 est couplé à un moteur 61 et le surpresseur chaud 5 est couplé à la turbine Claude.

Dans la Figure 4, seule une partie 3 de l'air comprimé à environ 15 bars est envoyé vers le surpresseur chaud 5. Cette partie constitue entre 90 et 50 % de l'air à haute pression. Cet air est ensuite refroidi et envoyé au bout chaud de la ligne d'échange 9. Tout l'air provenant du surpresseur chaud est soutiré à un niveau intermédiaire de la ligne d'échange 9 et envoyé à la turbine Claude 17. Une partie de l'air détendu 35 est envoyée directement à la colonne moyenne pression 100 alors que le reste de l'air détendu est envoyé à une turbine d'insufflation 119A et ensuite à la colonne basse pression 200.

La partie restante 2 de l'air à environ 15 bars (donc entre 10 et 50 % du débit total à haute pression) est refroidi dans la ligne d'échange 9 jusqu'à une température intermédiaire supérieure à la température d'aspiration de la turbine Claude 17 et est ensuite est surpressé dans le surpresseur froid 23. Cet air se liquéfie ensuite dans la ligne d'échange 9. Comme dans la Figure 2, le surpresseur chaud 5 est couplé à la turbine Claude et le surpresseur froid 23 est couplé à la turbine d'insufflation 119A.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de séparation d'air par distillation cryogénique dans un système de colonnes (100,200) comprenant une double colonne ou une triple colonne, la colonne (100) opérant à la pression la plus élevée opérant à une pression dite moyenne pression dans lequel :
- a) tout l'air est porté à une haute pression au moins 5 à 10 bars au-dessus de la moyenne pression.
- b) une partie (11) de l'air, comprenant entre 10 % et 50 % du débit d'air sous haute pression, est soutirée de la ligne d'échange (9), à une température proche de la température de (pseudo) vaporisation du liquide, surpressée à partir d'au moins la haute pression au moyen d'un surpresseur froid (23), puis est renvoyée dans la ligne d'échange, et au moins une partie se liquéfie au bout froid de la ligne d'échange, puis est envoyée dans au moins une colonne du système de colonnes après détente.
- c) une autre fraction (13) de l'air à au moins la haute pression, constituant éventuellement le reste de l'air à haute pression, est détendue dans une turbine Claude (17) puis envoyée dans la colonne moyenne pression.
- d) au moins un débit liquide (25) est soutiré d'une des colonnes (200) du système de colonnes, pressurisé, et se vaporise dans la ligne d'échange.
- e) le surpresseur froid est couplé à un dispositif d'entraînement parmi :
- i) une turbine de détente (119, 119A)
  - ii) un moteur électrique (61)
  - iii) une combinaison d'une turbine de détente et d'un moteur électrique.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel au moins une partie (3) de l'air à haute pression est surpressée avant d'entrer dans la ligne d'échange principale dans un surpresseur chaud (5) et ensuite se refroidit dans la ligne d'échange (9).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel tout l'air à distiller est surpressé à une pression supérieure à la haute pression dans le surpresseur chaud (5).

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3 dans lequel une partie (13) de l'air provenant du surpresseur chaud (5) est envoyée à la turbine Claude (17) à la pression de sortie du surpresseur chaud.
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 dans lequel une partie (41) de l'air provenant du surpresseur chaud (5) se refroidit dans la ligne d'échange, est détendue, liquéfiée et envoyée à au moins une colonne du système de colonnes.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 dans lequel tout l'air provenant du surpresseur chaud (5) est envoyé uniquement à la turbine Claude (17) ou à la turbine Claude et au surpresseur froid (23).
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel le surpresseur chaud (5) est couplé à la turbine Claude (17).
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel tout l'air gazeux destiné à la distillation provient de la turbine Claude (17) et éventuellement d'une autre turbine de détente de l'air.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel tout l'air surpressé dans le surpresseur froid (5) se refroidit dans la ligne d'échange, est détendu, liquéfié et envoyé à au moins une colonne du système de colonnes (100,200).
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un débit gazeux enrichi en azote (31) provenant d'une colonne (100) du système de colonnes se réchauffe partiellement dans la ligne d'échange (9), est détendu dans la turbine de détente (119) constituant le (ou faisant partie du) dispositif d'entraînement et se réchauffe dans la ligne d'échange.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un débit d'air (61) se détend dans la turbine de détente (119A) constituant le (ou faisant partie

du) dispositif d'entraînement et l'air détendu est envoyé à une colonne du système de colonnes, en particulier à la colonne basse pression (200).

- 5 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide (25) issu des colonnes qui se vaporise est enrichi en oxygène par rapport à de l'air.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température d'aspiration du surpresseur froid (23) est proche de, de préférence sensiblement égale à, celle de vaporisation du liquide (25) soutiré des colonnes et introduit pressurisé dans la ligne d'échange.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température d'aspiration de la turbine Claude (17) est inférieure à la température d'aspiration du surpresseur froid (23).
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température d'aspiration de la turbine (17) constituant le ou faisant partie du dispositif d'entraînement est supérieure à la température d'aspiration du surpresseur froid (23).
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel tout l'air porté à une haute pression au moins 5 à 10 bars au-dessus de la moyenne pression est épuré à cette haute pression.
- 30 17. Installation de séparation d'air par distillation cryogénique comprenant :  
a) une ligne d'échange de chaleur (9)  
b) une double ou triple colonne de séparation d'air (100,200) dont la colonne opérant à la pression la plus élevée opère à une moyenne pression  
c) une turbine Claude (17)  
d) un surpresseur chaud (5) couplé à la turbine Claude  
e) un surpresseur froid (23)  
f) un dispositif d'entraînement du surpresseur froid constitué par une turbine (119,119A), un moteur électrique (61) ou une combinaison des deux,

- g) des moyens pour envoyer tout l'air comprimé destiné à la distillation au surpresseur chaud, des moyens pour envoyer l'air surpressé à la ligne d'échange de chaleur
- 5 h) des moyens pour soutirer une première partie de l'air surpressé à un niveau intermédiaire de la ligne d'échange, de préférence constituant entre 10 et 50 % de l'air comprimé, et pour l'envoyer au surpresseur froid, des moyens pour renvoyer l'air provenant du surpresseur froid à la ligne d'échange et des moyens pour sortir l'air provenant du surpresseur froid du bout froid de la ligne d'échange, pour le détendre et pour l'envoyer
- 10 i) des moyens pour une deuxième partie de l'air surpressé à un niveau intermédiaire de la ligne d'échange et pour l'envoyer à la turbine Claude et
- j) des moyens pour envoyer un liquide à vaporiser depuis la double ou triple colonne dans la ligne d'échange.
- 15 18. Installation selon la revendication 17 dans laquelle la turbine constituant le dispositif d'entraînement ou formant partie de celui-ci est une turbine de détente d'air, en particulier une turbine d'insufflation (119A), ou une turbine de détente d'azote (119).

1/4

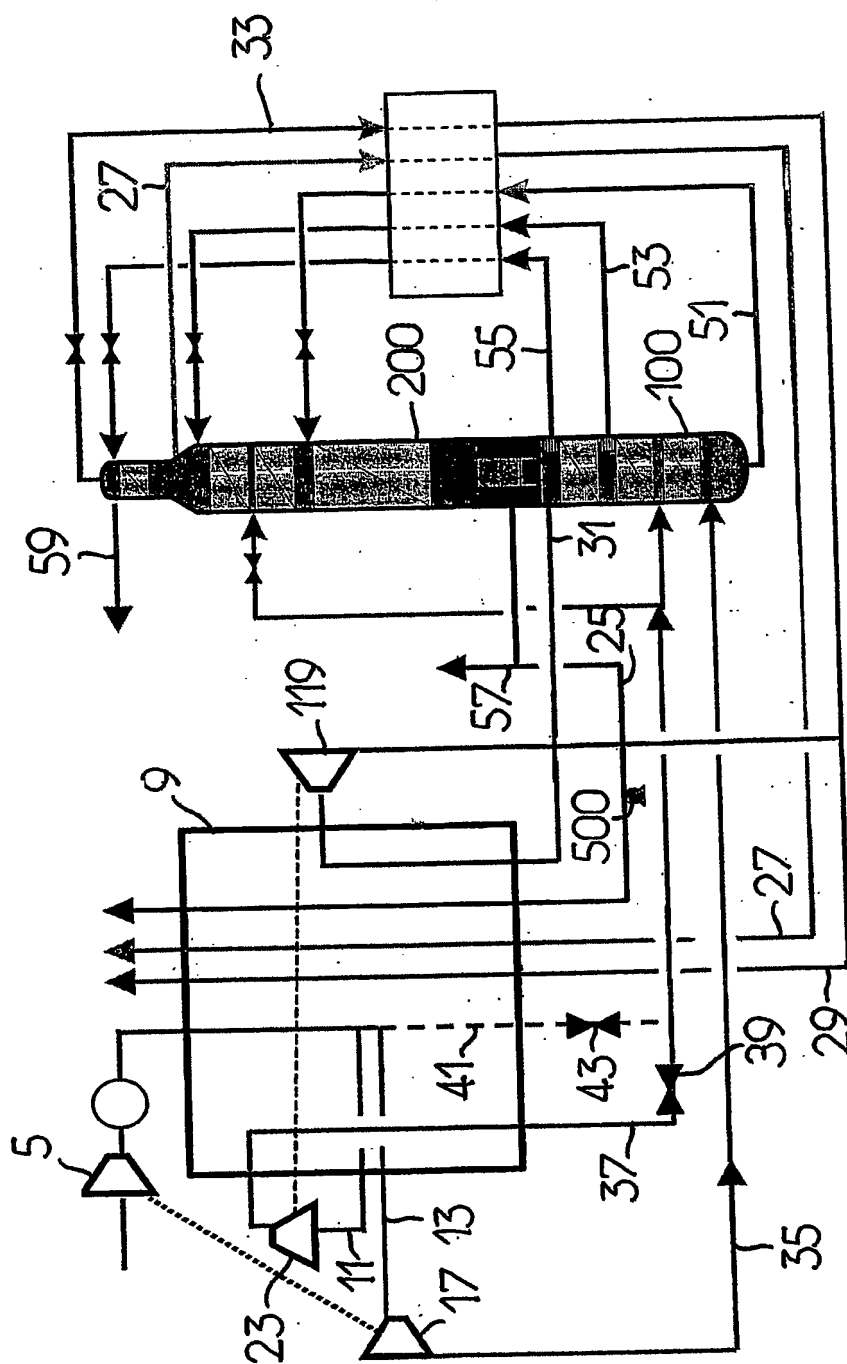


FIG. 1

2/4

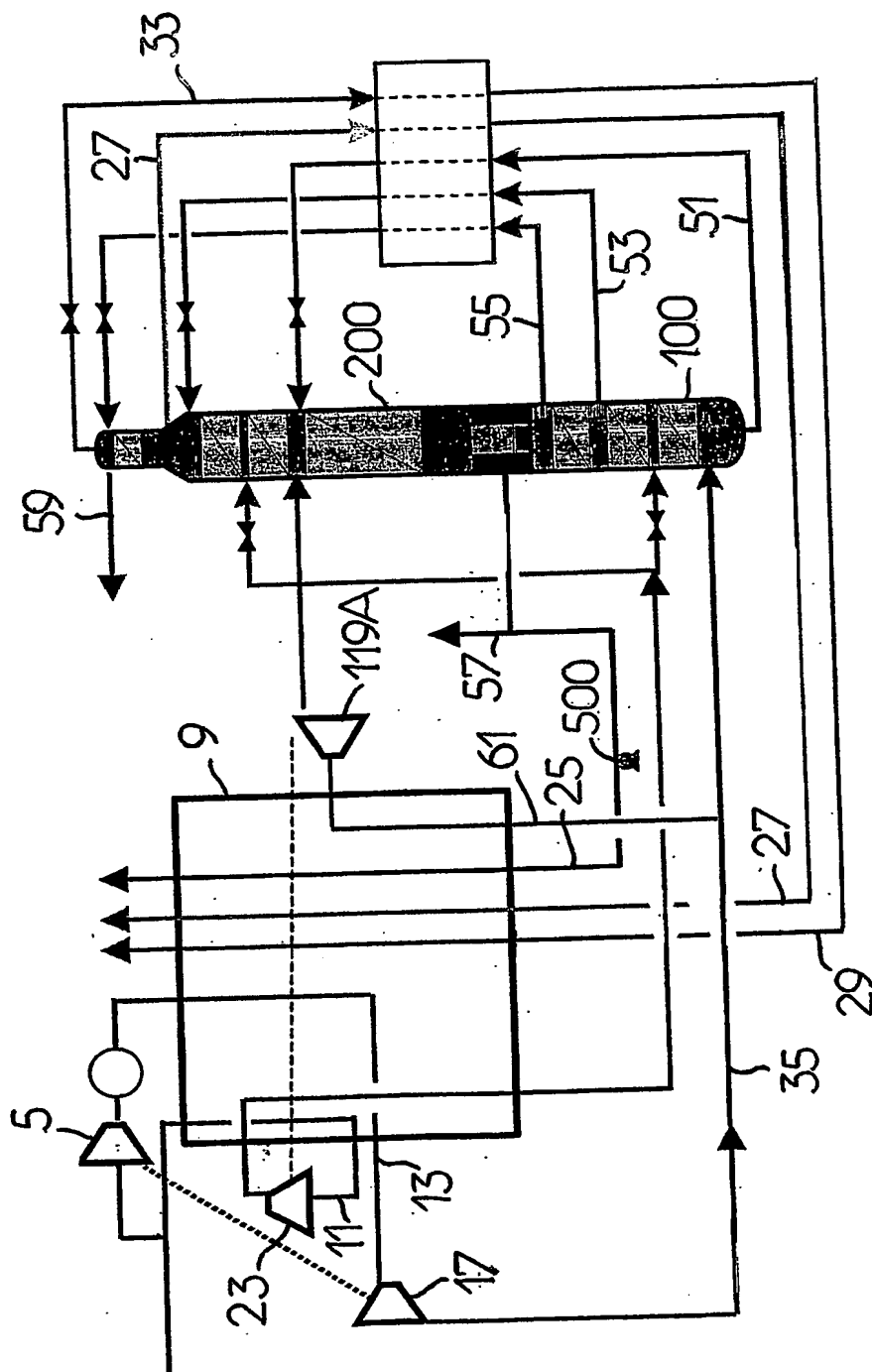


FIG. 2

3/4

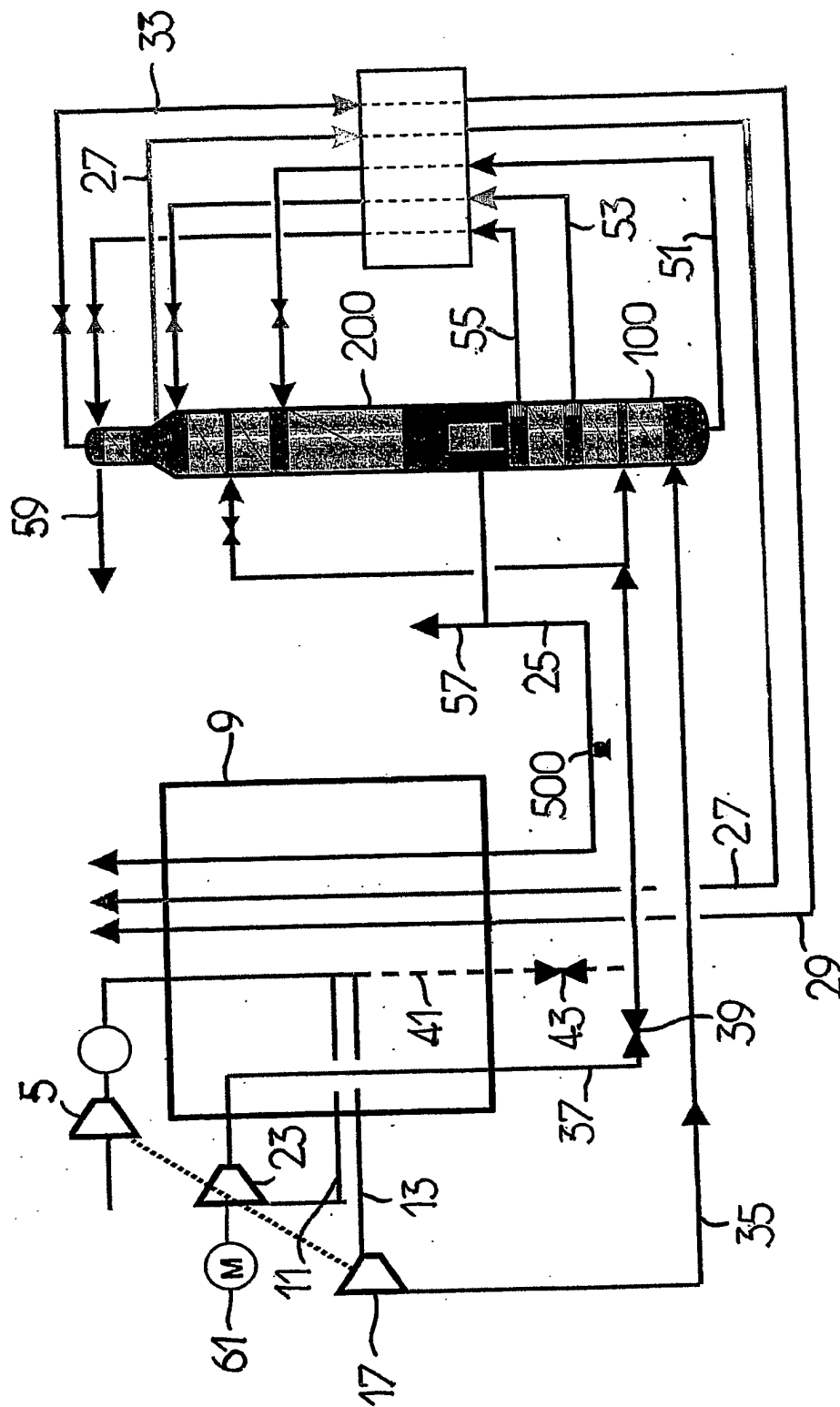
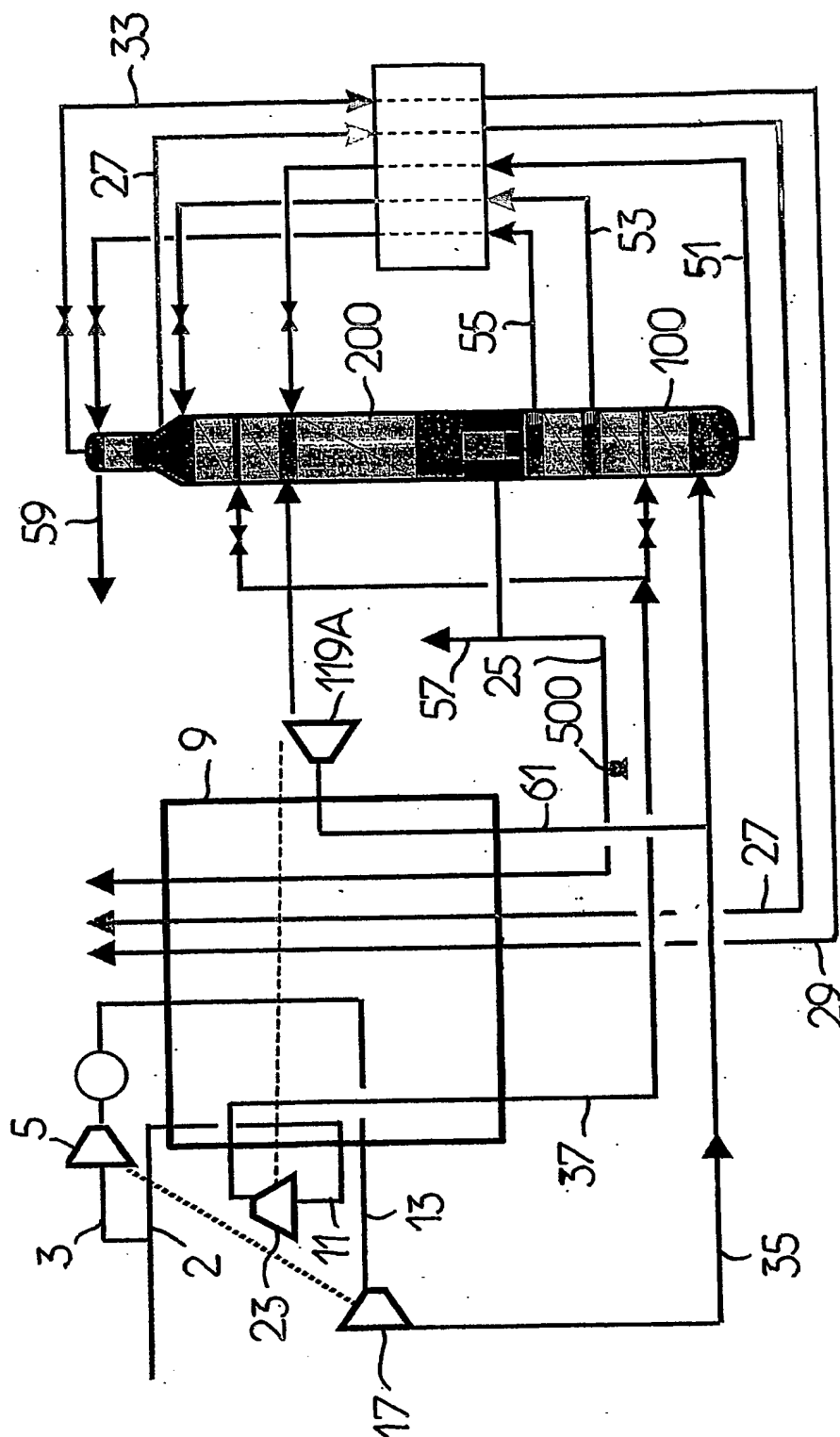
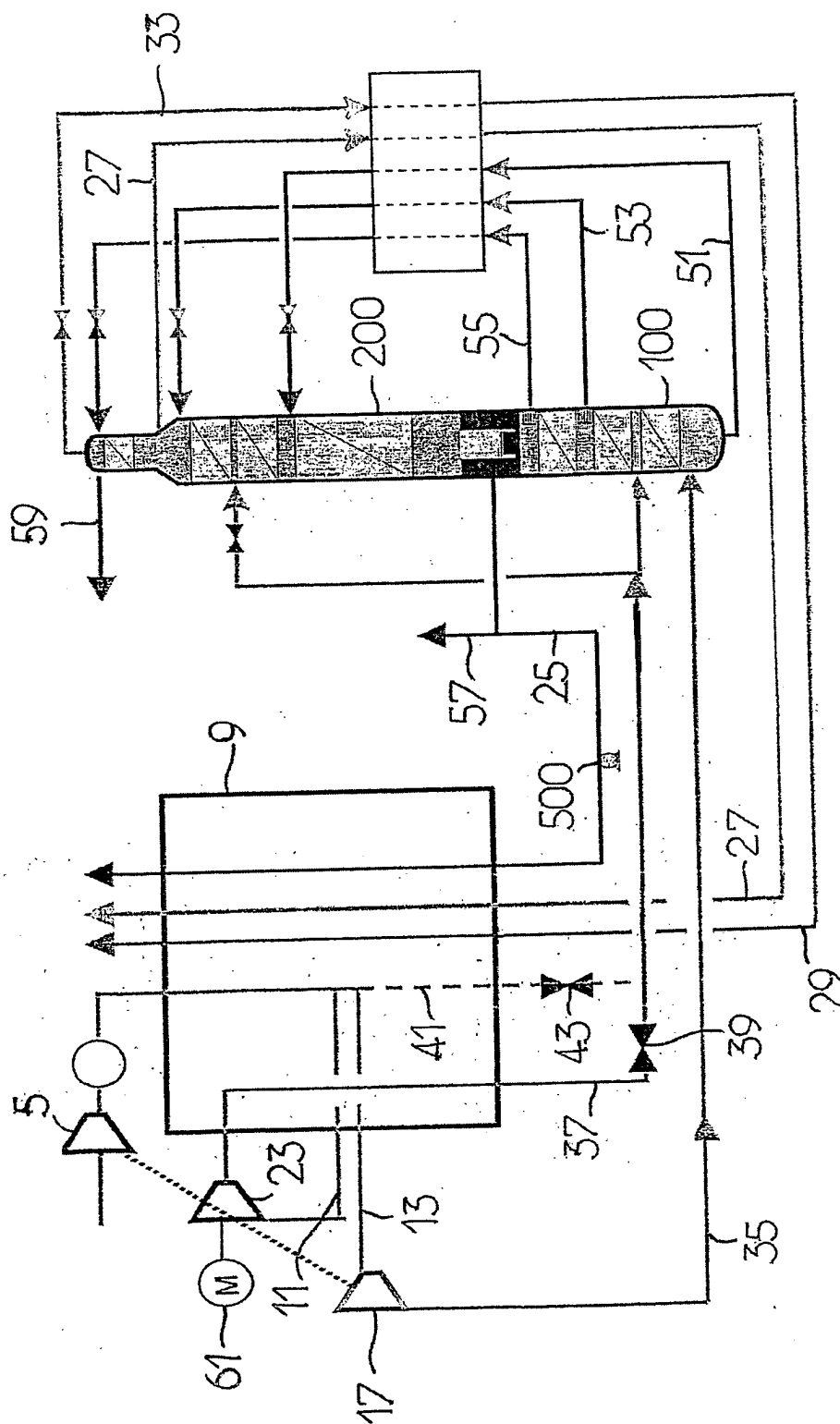


FIG. 3



**4/4**





உ  
உ  
உ

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 F25J3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 475 980 A (GRENIER MAURICE ET AL) 19 December 1995 (1995-12-19) cited in the application	1,2,5, 11-14,16
Y	figures 4;5	10,15
Y	EP 0 932 000 A (AIR PROD & CHEM) 28 July 1999 (1999-07-28) paragraphs '0027!', '0035!', '0037!; figure 2	10,15
A	US 6 336 345 B1 (CORDUAN HORST) 8 January 2002 (2002-01-08)  figure 1	1,2,4-6, 9,11-13, 15
A	DE 199 51 521 A (LINDE AG) 3 May 2001 (2001-05-03) the whole document	1-18
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2004

Date of mailing of the international search report

23/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Göritz, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050146

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 644 388 A (BOC GROUP INC)  22 March 1995 (1995-03-22)  the whole document</p> <p>-----</p>	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050146

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5475980	A	19-12-1995	NONE	
EP 0932000	A	28-07-1999	US 5966967 A CA 2259065 A1 CN 1232165 A , B EP 0932000 A2 JP 3084682 B2 JP 11257844 A ZA 9900402 A	19-10-1999 22-07-1999 20-10-1999 28-07-1999 04-09-2000 24-09-1999 20-07-2000
US 6336345	B1	08-01-2002	AT 269526 T DE 59909750 D1 EP 1067345 A1	15-07-2004 22-07-2004 10-01-2001
DE 19951521	A	03-05-2001	DE 19951521 A1	03-05-2001
EP 0644388	A	22-03-1995	US 5379598 A AU 669998 B2 AU 7029094 A CA 2128565 A1 DE 69413918 D1 DE 69413918 T2 EP 0644388 A1 FI 943848 A JP 7174461 A KR 137916 B1 NO 942972 A ZA 9405380 A	10-01-1995 27-06-1996 02-03-1995 24-02-1995 19-11-1998 04-03-1999 22-03-1995 24-02-1995 14-07-1995 27-04-1998 24-02-1995 19-05-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/050146

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 F25J3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 F25J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 475 980 A (GRENIER MAURICE ET AL) 19 décembre 1995 (1995-12-19) cité dans la demande	1,2,5, 11-14,16
Y	figures 4,5	10,15
Y	EP 0 932 000 A (AIR PROD & CHEM) 28 juillet 1999 (1999-07-28) alinéas '0027!', '0035!', '0037!; figure 2	10,15
A	US 6 336 345 B1 (CORDUAN HORST) 8 janvier 2002 (2002-01-08)  figure 1	1,2,4-6, 9,11-13, 15
A	DE 199 51 521 A (LINDE AG) 3 mai 2001 (2001-05-03) le document en entier	1-18
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Göritz, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/050146

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 644 388 A (BOC GROUP INC)  22 mars 1995 (1995-03-22)  le document en entier</p>	1-18

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (Janvier 2004)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/050146

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5475980	A	19-12-1995	AUCUN	
EP 0932000	A	28-07-1999	US 5966967 A	19-10-1999
			CA 2259065 A1	22-07-1999
			CN 1232165 A ,B	20-10-1999
			EP 0932000 A2	28-07-1999
			JP 3084682 B2	04-09-2000
			JP 11257844 A	24-09-1999
			ZA 9900402 A	20-07-2000
US 6336345	B1	08-01-2002	AT 269526 T	15-07-2004
			DE 59909750 D1	22-07-2004
			EP 1067345 A1	10-01-2001
DE 19951521	A	03-05-2001	DE 19951521 A1	03-05-2001
EP 0644388	A	22-03-1995	US 5379598 A	10-01-1995
			AU 669998 B2	27-06-1996
			AU 7029094 A	02-03-1995
			CA 2128565 A1	24-02-1995
			DE 69413918 D1	19-11-1998
			DE 69413918 T2	04-03-1999
			EP 0644388 A1	22-03-1995
			FI 943848 A	24-02-1995
			JP 7174461 A	14-07-1995
			KR 137916 B1	27-04-1998
			NO 942972 A	24-02-1995
			ZA 9405380 A	19-05-1995